

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

Photopolymerizable composition containing an ethylene terpolymer

Patent Number: US4777115

Publication date: 1988-10-11

Inventor(s): KOCH HORST (DE); ZIEGLER WALTER (DE)

Applicant(s): BASF AG (DE)

Requested Patent: EP0223114, A3, B1

Application Number: US19860932355 19861119

Priority Number(s): DE19853540950 19851119

IPC Classification:

EC Classification: G03F7/033

Equivalents: AU586515, AU6534086, CA1257728, DE3540950, DK160908B,
DK160908C, DK550286, FI864342, FI87701B, FI87701C, JP2008627C,
JP62121446, JP7043535B, US4877715

Abstract

Mixtures crosslinkable by photopolymerization and based on binders, photopolymerizable monomers compatible therewith and photoinitiators, contain as binders copolymers prepared from (a1) from 30 to 70% by weight of ethylene, (a2) from 5 to 40% by weight of (meth)acrylic acid and (a3) from 5 to 50% by weight of one or more vinyl ester, vinyl ether, (meth)acrylic acid ester and/or (meth)acrylamide.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 223 114
A2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 86114916.9

⑮ Int. Cl. 1: G03C 1/68

⑭ Anmeldetag: 27.10.86

⑯ Priorität: 19.11.85 DE 3540950*

⑰ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.05.87 Patentblatt 87/22

⑱ Erfinder: Koch, Horst, Dr.
Schliffgasse 22
D-6711 Grosskarlbach(DE)
Erfinder: Ziegler, Walter, Dr.
Starenweg 15
D-6803 Edingen-Neckarhausen(DE)

⑲ Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES FR GB IT LI NL SE

⑳ Durch Photopolymerisation vernetzbare Gemische.

㉑ Durch Photopolymerisation vernetzbare Gemische auf der Grundlage von Bindemitteln, hiermit verträglichen photopolymerisierbaren Monomeren und Photoinitiatoren, enthaltend als Bindemittel Copolymerisate, hergestellt aus

- a.) 30 bis 70 Gew.% Ethylen,
- a₂) 5 bis 40 Gew.% (Meth)Acrylsäure und
- a₃) 5 bis 50 Gew.% mindestens eines Vinylesters, Vinylethers, (Meth)Acrylsäureesters und/oder (Meth)Acrylsäureamids.

EP 0 223 114 A2

Durch Photopolymerisation vernetzbare Gemische

Die Erfindung betrifft durch Photopolymerisation vernetzbare Gemische auf der Grundlage von Bindemitteln, hiermit verträglichen photopolymerisierbaren Monomeren und Photoinitiatoren, die als Bindemittel Copolymerisate auf der Basis von Ethylen, (Meth)Acrylsäure und mindestens einem weiteren Comonomeren enthalten und die sich für die Herstellung von photovernetzbaren Druckplatten, Reliefplatten und Photoresists sowie von photovernetzen Druckformen, Reliefformen und Photoresists eignen. Außerdem betrifft die Erfindung photovernetze Druckplatten, Reliefplatten und Photoresists sowie Druckformen, Reliefformen und Photoresists mit verbesserten Eigenschaften, hergestellt unter Verwendung der Gemische.

Gemische dieser Art sind allgemein bekannt und vielfach beschrieben. Sie weisen jedoch häufig Nachteile, wie beispielsweise eine zu geringe Flexibilität, Elastizität, Lagerfähigkeit oder Chemikalienstabilität, eine zu hohe Ozonempfindlichkeit, Thermoalabilität oder Quellbarkeit in Druckfarbenlösungsmittern oder eine zu schlechte Löslichkeit oder Dispergierbarkeit in flüssigen polaren Medien, auf. Dies erschwert oder verhindert oftmals ihre Verwendung zur Herstellung von photovernetzen Hoch- oder Flachdruckformen, Reliefformen oder von Photoresists.

Ebenso sind Gemische, die Ethylen-Copolymerisate enthalten, bekannt.
So beschreibt US-PS. 4 010 128 Flexodruckformen, welche aus beispielsweise Ethylen-Ethylacrylat-Copolymerisaten und Styrol-1,3-Butadien-Styrol-Blockcopolymersaten bestehen. Es handelt sich dabei aber nicht um photovernetzbare Gemische; das druckende Relief muß in diese Schichten durch Einpressen einer konventionellen Druckform-Matrix eingebracht werden.

DE-OS 25 48 451 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Hochdruckformen, die aus einem Fasermaterial bestehen. Dabei wird auf einer Faserlage aus Kunstfasern ein Oberflächenfilm aus beispielsweise Ethylen-Vinylacetat-, Ethylen-Acrylsäure-oder Ethylen-Acrylsäureester-Copolymerisaten aufgebracht, in den man das Druckmuster mit Hilfe einer Matrize einpreßt. Auch hierbei handelt es sich nicht um photovernetzbare Gemische.

Diese Gemische und die daraus hergestellten Formen können demnach auch nicht die bei der Verwendung üblicher photovernetbarer Gemische auftretenden Probleme lösen.

DE-OS 27 18 047 beschreibt ein wasserentwickelbares photovernetzbares Gemisch, welches ein wasserlösliches Methacrylsäurepolymer enthält. Letzteres kann auch Ethylen enthalten, allerdings nur bis zu einer Menge von 30 %, vorzugsweise bis zu 15 %, angegeben als Verhältnis der sich wiederholenden Einheiten in der Polymerkette, da ansonsten die Wasserlöslichkeit verloren geht. Diese Gemische werden vor allem zur Herstellung von Offset-Druckformen verwendet. Für andere Verwendungszwecke sind die aus diesen photovernetzbaren Gemischen hergestellten photovernetzen Formen zu hart und zu spröde.

Ethylen-Copolymerisate, die außer Ethylen noch mindestens zwei weitere Comonomere aufweisen, sind ebenfalls bekannt und werden für die unterschiedlichsten Zwecke angewendet. So beschreibt GB-PS'1 386 794 die Verwendung eines Ethylen-Copolymerisats, welches 2 bis 40 Gew.% Methacrylsäure und 5 bis 48 Gew.% eines Vinylesters, Alkylacrylats oder Alkylmethacrylats aufweist, zur Herstellung von Stahlaminaten. DE-OS 2 359 626 beschreibt einen Copolymerisat-Latex zur Herstellung von Klebstoffen, wobei das Copolymerisat im wesentlichen 5 bis 25 Gew.% Ethylen, 0,1 bis 10 Gew.% (Meth)acrylsäure, 60 bis 90 Gew.% eines Vinylesters und 0,1 bis 10 Gew.% eines Hydroxalkylacrylates enthält. DE-OS 21 36 076 empfiehlt Copolymerisate aus 50 bis 93 Gew.% Ethylen, 2 bis 40 Gew.% Methacrylsäure und 5 bis 48 Gew.% eines Gemisches aus einem Vinylester und einem Alkyl(meth)acrylat zum Verbinden einer Silikatglasplatte mit einer Kunststoffplatte. EP-PS 115 190 beschreibt Ionomere aus beispielsweise 10 bis 87 Gew.% Ethylen, 3 bis 30 Gew.% Acrylsäure und 10 bis 60 Gew.% eines Alkylacrylats oder eines Vinylthers, deren Carboxylgruppen zu 3 bis 90 % neutralisiert sind, und ihre Verwendung als Überzüge für Golfbälle. Die Verwendung derartiger Ethylen-Copolymerisate in durch Photopolymerisation vernetzbaren Gemischen ist nicht bekannt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue, durch Photopolymerisation vernetzbare Gemische für die Herstellung von photovernetzbaren Druckplatten, Reliefplatten und Photoresists sowie von photovernetzen Druckformen, Reliefformen und Photoresists zu finden, die im unbelichteten Zustand eine gute Löslichkeit bzw. Dispergierbarkeit in flüssigen polaren Medien und eine hohe Lagerfähigkeit sowie in belichteten Zustand eine gute Löslichkeitsdifferenzierung zwischen belichteten und unbelichteten Anteilen, eine hohe Flexibilität, Elastizität, Chemikalien- und Thermostabilität, Abriebfestigkeit und Dimensionsstabilität, eine geringe Quellbarkeit in Druckfarbenlösungsmittern und vor allem eine sehr geringe Ozonempfindlichkeit aufweisen. Der Erfindung lag außerdem die Aufgabe zugrunde, verbesserte photovernetzbare Druckplatten, Reliefplatten und Photoresists sowie verbesserte photovernetze Druckformen, Reliefformen und Photoresists zu finden.

Demgemäß wurden durch Photopolymerisation vernetzbare Gemische auf der Grundlage von Bindemitteln, hiermit verträglichen photopolymerisierbaren Monomeren und Photoinitiatoren gefunden, die als Bindemittel Copolymerisate, hergestellt aus

- a.) 30 bis 70, insbesondere 40 bis 60 Gew.% Ethylen,
- 5 b.) 5 bis 40, insbesondere 8 bis 30 Gew.% (Meth)Acrylsäure und
- c.) 5 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.% mindestens eines Vinylesters, Vinylethers, (Meth)-Acrylsäureesters und/oder (Meth)Acrylsäureamids, enthalten.

Außerdem wurde gefunden, daß sich diese Gemische hervorragend für die Herstellung von photovernetzbaren Druckplatten, Reliefplatten und Photoresists sowie von photovernetzten Druckformen, Reliefformen und Photoresists eignen. Des Weiteren wurden photovernzbare Druckplatten, Reliefplatten und Photoresists sowie photovernzte Druckformen, Reliefformen und Photoresists hoher Kautschukelastizität und Ozonstabilität gefunden, welche unter Verwendung dieser Gemische hergestellt wurden.

Die genannten Platten, Formen und Photoresists werden im folgenden der Kürze halber als "lichtempfindliche Aufzeichnungsmaterialien" bezeichnet.

Der Begriff "flüssige polare Medien" bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung Lösungsmittel, Lösungsmittelgemische oder Gemische aus Lösungsmitteln und Zusatzstoffen, die ein hohes Dipolmoment und/oder ionische Ladungen aufweisen und daher in der Lage sind, mit sich selbst oder mit anderen Verbindungen Dipol-Dipol-, Dipol-Ion- oder Ion-Ion-Wechselwirkungen einzugehen. Er bezeichnet auch solche Lösungsmittel, Lösungsmittelgemische oder Gemische aus Lösungsmitteln und Zusatzstoffen, die die vorstehend genannten Eigenschaften aufweisen und zudem locker gebundene Protonen oder Hydroxytionen besitzen.

Im Hinblick auf den genannten Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß mit Hilfe der erfindungsgemäß anzuwendenden Copolymerisate durch Photopolymerisation vernetzbare Gemische hergestellt werden können, die kautschukelastisch, trotz ihres hohen Ethylengehaltes in flüssigen polaren Medien löslich oder zumindest leicht dispergierbar und außerdem noch ozonstabil sind und die sich daher sehr gut für die Herstellung von lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien eignen. Diese wiederum weisen überraschende Vorteile auf. So sind sie im unbelichteten Zustand lagerfähig, dimensionsstabil und nicht klebrig. Nach der bildmäßigen Belichtung mit aktinischem Licht zeigen sie eine hervorragende Löslichkeitsdifferenzierung zwischen ihren belichteten und unbelichteten Anteilen, so daß sie in einfacher Weise mit Hilfe flüssiger polarer, insbesondere aber wässriger Medien, entwickelbar sind. Die entwickelten lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien sind zudem so flexibel, daß sie mehrfach auf kleine Druckzylinder aufgespannt werden können. Sie quellen auch kaum unter der Einwirkung wässriger Druckfarben; sie sind dimensionsstabil und abriebfest und darüber hinaus ozonstabil. So erlauben sie auch bei hohen Druckauflagen eine sehr gute, auch in den feinsten Elementen exakte und vorlagentreue Bildreproduktion. Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien zeigen auch noch andere wesentliche und wichtige anwendungstechnische Vorteile gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten, wie z.B. bessere Zwischentiefen in gerasterten Halbtontiefen und Negativlinien.

Die als Bindemittel verwendeten Copolymerisate aus a, Ethylen, a, (Meth)Acrylsäure und a, mindestens einem Vinylester, Vinylether, (Meth)Acrylsäureester und/oder (Meth)Acrylsäureamid sind an sich bekannt. Ihre Darstellung erfolgt nach der LDPE (= low density polyethylene) -Hochdruckpolymerisationsmethode bei Temperaturen von 200 bis 400°C und einem Druck von mehr als 800 kg/cm² [siehe z.B. DE-PS 23 41 462, US-PS 3 264 272 und deutsche Patentanmeldung P (O.Z. 38 087)].

Als Comonomere a, geeignete Vinylester sind insbesondere solche der allgemeinen Struktur (I),

45 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}} -\text{R}$ (I)

worin R einen Alkyl- oder Cycloalkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet, z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Valeriansäurevinylester oder Hexancarbonsäurevinylester. Bevorzugt ist Vinylacetat.

Als Comonomere a, geeignete Vinylether sind insbesondere solche der Struktur (II),

CH₂ = CH - OR (II)

50 z.B. Vinylethylether, Vinyl-1-propylether, Vinyl-1-butylether, Vinyl-2-butylether oder Vinyl-1-pentylether. Bevorzugt ist Vinyl-1-butylether.

Als Comonomere a, geeignete (Meth)Acrylsäureester und -amide sind insbesondere solche der Struktur (III)

55



worin R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, Z ein Sauerstoffatom oder eine NR³-Gruppe -mit R³ = H od r C.-C.-Alkyl und R² einen Alkyl-oder Cycloalkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen oder einen ω -Alkyl-poly(alkylenoxid)- α -oxyl-Rest bedeutet. Geeignete (Meth)Acrylsäureester und -amide sind z.B. Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Pentylacrylat, n-Pentylmethacrylat, n-Hexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, tert-Butylacrylat, Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Dicyclopentadienylacrylat, ω -Methyl-poly(ethylenoxid)- α -yl-(meth)acrylat, ω -Methyl-poly(propylen-1,2-oxid)- α -yl-(meth)acrylat, ω -Methyl-poly(propylen-1,3-oxid)- α -yl-(meth)acrylat, N-Ethylacrylamid, N-Methyl-N-butylmethacrylamid oder N-Ethyl-N-(2-ethylhexyl)-acrylamid. Bevorzugt sind n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, ω -Methyl-poly(ethylenoxid)- α -yl-acrylat und Dicyclopentadienylacrylat, von denen die ersten drei besonders bevorzugt sind.

Bevorzugte Bindemittel sind demnach Ethylen-(Meth)Acrylsäure-Copolymerisate, welche n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und/oder ω -Methyl-poly(ethylenoxid)- α -yl-acrylat als Comonomere a, einpolymerisiert enthalten und eine Shore-A-Härte von mehr als 10, insbesondere 15 bis 75 besitzen. Die erfindungsgemäß anzuwendenden Copolymerisate werden in einer Menge von 30 bis 99,5, vorteilhafterweise 40 bis 96, bevorzugt 50 bis 93 und insbesondere 60 bis 90 Gew.%, bezogen auf ein erfindungsgemäßes Gemisch, verwendet.

Geeignete photopolymerisierbare Monomere sind nicht gasförmig und müssen über eine durch freie Radikale angeregte Kettenfortpflanzungsreaktion und Additionspolymerisation ein Hochpolymeres bilden können und außerdem mit den erfindungsgemäßigen Bindemittel verträglich sein. Unter "verträglich" ist hier die Fähigkeit von zwei oder mehreren Bestandteilen zu verstehen, ineinander dispergiert zu bleiben.

Eine Klasse von geeigneten photopolymerisierbaren Monomeren bilden die ungesättigten Ester von Alkoholen, insbesondere Ester von ω -Methylenkarbonsäuren und substituierten ω -Methylenkarbonsäuren, insbesondere Ester dieser Art von Alkylenpolyolen und Polyalkylenpolyolen, wobei Alkylenpolydi-und -triacrylate und Polyalkylenpolyoldi-und -triacrylate, die aus Alkylenpolyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen oder Polyalkylenetherpolyolen oder -glykolen mit 1 bis 10 Etherbindungen hergestellt worden sind, besonders bevorzugt werden.

Die folgenden speziellen Verbindungen veranschaulichen weitere geeignete Monomere: Ethylenglycoldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Glycerindiacylat, Glycerintriacylat, Trimethylolpropantriacylat, Ethylen-glykoldimethacrylat, 1,3-Propandioldimethacrylat, 1,2,4-Butantrioltrimethacrylat, 1,4-Cyclohexandioldiacrylat, 1,4-Benzoldioldimethacrylat, 1,2-Benzoldimethanoldiacrylat, Pentaerythritriacylat, Pentaerythrittetramethacrylat, 1,3-Propandioldiacrylat, 1,3-Pentandioldimethacrylat, p- α , α -Dimethylbenzylphenylacrylat, tert-Butylacrylat, N,N-Diethylaminoethylacrylat, N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, 1,10-Decandioldiacrylat, 2,2-Dimethylolpropandiacylat, Tripropylene-glykoldiacrylat, 2,2-Di(p-hydroxiphenyl)propandiacylat, 2,2-Di-(p-hydroxiphenyl)propandimethacrylat, Polyoxiethyl-2,2-di(p-hydroxiphenyl)propandimethacrylat, Polyoxipropyltrimethylolpropantriacylat (Molekulargewicht 462), 1,4-Butandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, 2,2,4-Trimethyl-1,3-peñantidioldimethacrylat, 1-Phenylethylen-1,2-diol-dimethacrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Tetramethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykolacrylatphthalat, Polyoxiethyltrimethylolpropantriacylat, Diacrylat-und Dimethacrylatester von Diepoxypolyethern, die von aromatischen Polyhydroxyverbindungen, beispielsweise Bisphenolen, Novolaken und ähnlichen Verbindungen abgeleitet sind, wie beispielsweise die in der US-PS 3 661 576 beschriebenen Verbindungen, die Bisacrylate und -methacrylate von Polyethylenglykolen vom Molekulargewicht von 200 bis 500 und dgl. Es können aber auch Alkylpolyalkylenoxidmono(meth)acrylate, wie z.B. ω -Methyl-poly(ethylenoxid)- α -yl-acrylat, verwendet werden. Ferner kommen auch Umsetzungsprodukte von Glycerin, Epichlorhydrin und Acrylsäure im Molverhältnis von z.B. 1:3:3 in Frage.

Eine weitere Klasse von geeigneten Monomeren bilden die in der US-PS 2 927 022 beschriebenen Verbindungen, beispielsweise Verbindungen mit mehreren polyadditionspolymerisierbaren olefinischen Bindungen, besonders wenn sie als endständige Bindungen vorhanden sind, insbesondere Verbindungen, in denen wenigstens eine und vorzugsweise die meisten dieser Bindungen mit einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom einschließlich Kohlenstoff, der an Kohlenstoff und Heteroatome wie Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel doppelt gebunden ist, konjugiert sind. Bevorzugt werden Verbindungen, in denen die ethylenisch ungesättigten Gruppen, insbesondere die Vinylidengruppen, mit Ester-oder Amidstrukturen konjugiert sind. Spezielle Beispiele solcher Verbindungen sind die ungesättigten Amide, insbesondere solche mit α -Methyl ncarbonsäuren, ω -Diaminen und ω -Diaminen, die durch Sauerstoff unterbrochen sind, z.B. Methylen-

bis-acrylamid, Methylen-bis-methacrylamid, Ethylen-bis-methacrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acrylamid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis-(γ -methacrylamidopropoxi)-ethan, β -Methacrylamidoethyl-methacrylat, N-(β -Methacryloxyethyl)-acrylamid, Vinylester, z.B. Divinylsuccinat, Divinyladipat, Divinylphthalat, Divinylterephthalat, Divinylbenzol-1,3-disulfonat und Divinylbutan-1,4-disulfonat und Diallylfumarat.

- 5 Als weitere geeignete Monomere seien genannt: Styrol und Styrol-Derivate, 1,4-Diisopropenylbenzol, 1,3,5-Triisopropenylbenzol, Addukte von Itaconsäureanhydrid mit Hydroxiethylacrylat (1:1), mit flüssigen Butadien-Acrylnitril-Polymerisaten, die endständige Aminogruppen enthalten, und Addukte von Itaconsäureanhydrid mit Diacrylaten und Dimethacrylaten von Diepoxyisopthern, die in der US-PS 3 661 576 beschrieben werden, Polybutadien und Butadien-Acrylnitril-Copolymerisate mit endständigen und seitständigen Vinylgruppen und ungesättigte Aldehyde, z.B. Sorbaldehyd (2,4-Hexadienal).

- 10 Geeignete Monomere, die wasserlöslich sind oder Carboxylgruppen oder andere mit Alkali reaktionsfähige Gruppen enthalten, sind besonders gut geeignet, wenn das Material mit wäßrigen Medien entwickelbar sein soll. Außerdem können die in den US-Patentschriften US-PS 3 043 805 und 2 929 710 genannten polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Polymerisate und ähnliche Materialien allein oder in Mischung mit anderen Materialien verwendet werden. Acrylsäure- und Methacrylsäureester von Addukten von Ethylenoxid und Polyhydroxiverbindungen, wie sie in der US-PS 3 380 831 beschrieben werden, sind ebenfalls geeignet.

- 15 Bei Verwendung von Carboxylgruppen enthaltenden Monomeren können die Carboxylgruppen teilweise oder vollständig mit Metallhydroxiden, -carbonaten u.a. oder mit anorganischen und organischen Stickstoffbasen wie Ammoniak oder Triethylamin neutralisiert werden.

- 20 Im allgemeinen werden die geeigneten photopolymerisierbaren Monomeren in einer Menge von 1 bis 40, insbesondere 5 bis 30 Gew.%, bezogen auf ein erfindungsgemäßes Gemisch, verwendet.

- 25 Bevorzugt sind Trimethylolpropantriacylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, α -Methyl-poly(ethylenoxid)- α -yl-acrylat und Tetraethylenglycoldiacrylat.

- 30 Geeignete Photoinitiatoren, die allein oder in Mischung miteinander eingesetzt werden sollen, sind beispielsweise Acyloine und deren Derivate, wie Benzoin, Benzoinalkylether, z.B. Benzoinisopropylether, α -Methylbenzoin und dessen Ether, wie z.B. α -Methylbenzoinmethylether, oder α -Methylbenzoin und α -Methylbenzoinethylether; vicinale Diketone und deren Derivate, wie z.B. Benzil, Benzilacetale, wie Benzildimethylacetal, Benzilmethylethylacetal, Benzilmethylbenzylacetal oder Benzilethylenglykolacetal; sowie insbesondere Acylphosphinoxid-Verbindungen des Typs; wie sie z.B. in der DE-A-29 09 992 und der DE-A-31 14 341 für die Verwendung in photopolymerisierbare Mischungen beschrieben sind. Bevorzugte Vertreter von Initiatoren aus der Klasse der Acylphosphinoxide sind 2,6-Dimethoxybenzoyldiphenylphosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäureethylester und 2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäure-Natrium-Salz. Die Photoinitiatoren können auch in Verbindung mit anderen Cointiatoren und/oder Aktivatoren, wie sie in der einschlägigen Literatur beschrieben sind, verwendet werden. Es kommen aber auch photoreaktive Initiatoren, welche eine kationische Polymerisation initiieren wie Pyrroniumhexafluorarsenate gemäß EP-PS 74 073 in Frage. Bevorzugt sind Benzildimethylacetal und/oder 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid.

- 35 Im allgemeinen werden geeignete Photoinitiatoren in einer Menge von 0,001 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 8 und insbesondere 0,1 bis 3 Gew.%, bezogen ein erfindungsgemäßes Gemisch, verwendet.

- 40 Die erfindungsgemäßigen Gemische können ferner geeignete nicht photopolymerisierbare oder photovernetzbare Hilfs-und/oder Zusatzstoffe enthalten. Dazu gehören z.B. Inhibitoren der thermisch initiierten Polymerisation, Verarbeitungshilfsmittel und Weichmacher, Farbstoffe und Pigmente sowie Salzbildner, d.h. Kationen liefernde Substanzen.

- 45 Geeignete Inhibitoren der thermisch initiierten Polymerisation sind z.B. Hydrochinon, Hydrochinon-Derivate, 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol, Nitrophenole, N-Nitrosamine, wie N-Nitrosodiphenylamin oder die Salze, insbesondere die Alkali-, Calcium- und Aluminiumsalze, des N-Nitrosocyclohexylhydroxylamins. Bevorzugt sind 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol und die Alkalosalze des N-Nitrosocyclohexylhydroxylamins. Im allgemeinen werden sie in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.%, bezogen auf ein erfindungsgemäßes Gemisch, verwendet.

- 50 Als Verarbeitungshilfsmittel und Weichmacher kommen z.B. Dialkylphthalate, Alkylphosphate, Sulfonamide, Polyethylenglykol, Polyethylenglykolester und -ether in Frage. Ferner können Amphiphile auf der Basis von Polyethylenglykol/ Fettsäuren oder Polyethylenglykol-Polypropyleneoxid-Blockcopolymersaten verwendet werden. Im allgemeinen werden sie in einer Menge von 1 bis 20 Gew.%, bezogen auf ein erfindungsgemäßes Gemisch, verwendet.

Von den Farbstoffen haben die löslichen Phenazinium-, Phenoxazinium-, Acridinium- und Phenothiazinium-Farbstoffe besondere Bedeutung, wie z.B. Neutralrot (C.I. 50 040), Safranin T (C.I. 50 240), Rhodanilblau, dem Salz bzw. Amid aus Rhodamin D (Basic Violett 10, C.I. 45 170), Methylenblau (C.I. 52 015), Thionin (C.I. 52 025) und Acridinorange (C.I. 46 005); oder auch Sudanforschwarz X 60 (C.I. 26 150).

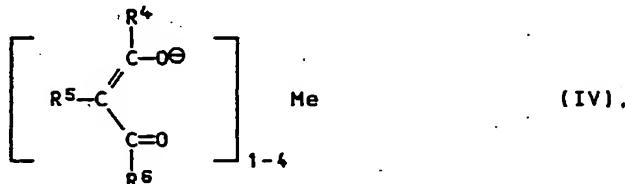
s Diese Farbstoffe, die im allgemeinen in Mengen von 0,0001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf ein erfindungsgemäßes Gemisch, zugesetzt werden können, werden vorteilhaft zusammen mit einer hinreichenden Menge eines Reduktionsmittels verwendet, welches den Farbstoff in Abwesenheit von aktinischem Licht nicht reduziert, bei Belichtung den Farbstoff im angeregten Elektronenzustand jedoch reduzieren kann. Beispiele solcher milden Reduktionsmittel sind Ascorbinsäure, Anethol, Thiophosphat und seine Derivate wie Diethylallylthiophosphat und insbesondere N-Allylthiophosphat sowie Hydroxylamin- und Amin-Verbindungen, vorzugsweise Salze des N-Nitrosocyclohexylhydroxylamins, insbesondere die Kalium-, Calcium- und Aluminiumsalze. Letztere können auch als Inhibitoren der thermisch initiierten Polymerisation verwendet werden. Die Menge der zugesetzten Reduktionsmittel kann im allgemeinen etwa 0,005 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf ein erfindungsgemäßes Gemisch, betragen, wobei sich in vielen Fällen der Zusatz des

10 15 3-bis 10-fachen der Menge an mitverwendetem Farbstoff bewährt hat.

Geeignete Salzbildner sind

- 20 1. anorganische Metallverbindungen wie Oxide, Hydroxide, Alkoxyde mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest oder Carbonate der Kationen von Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Zn, Cd, Mg, Cr, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Pd oder den Lanthaniden oder
2. organische Metallverbindungen der Struktur (IV)

25



30 worin Ma ein Kation eines der vorstehend genannten Elemente bedeutet, R⁴, R⁵ und R⁶ gleichartige oder verschiedenartige Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppen darstellen, wobei die Reste R⁴ und R⁵ cyclisch über Ringsysteme miteinander verknüpft sein können und wobei ferner R⁵ auch noch ein Wasserstoffatom kennzeichnen kann, oder

35 3. mehrfachfunktionelle Amine wie Ethyleniamin, Diethyleniamin, N-Methyl-N-ethyl-Ethyleniamin, N,N-Dimethyl-Ethyleniamin, N,N'-Diethylethyleniamin, N,N,N',N'-Tetramethylethyleniamin, N,N,N",N"-Tetramethylethyleniamin, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, Pyrazin oder Polyvinylpyridin oder

40 4. Hydrazin.

Bevorzugt sind die Oxide, Hydroxide, Alkoxyde, Carbonate und Acetylacetone von Li⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Al³⁺, Sn²⁺, Sb³⁺ und Zn²⁺, wobei Bis(acetylacetato)-Zn(II), MgO und LiOH besonders bevorzugt sind.

45 Sie können in einer Menge von 0,05 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 15 und insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf ein erfindungsgemäß anzuwendendes Copolymerisat, verwendet werden.

Weitere Hilfs- und Zusatzstoffe sind Mittel zur Verbesserung der Reliefstruktur, wie beispielsweise 9,9'-Dianthronyl und 10,10'-Bisanthrone gemäß DE-OS 27 20 560.

Alle genannten Komponenten der durch Photopolymerisation vernetzbaren Gemische bzw. der lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien sind dabei so aufeinander abgestimmt, daß die lichtempfindlichen 50 Aufzeichnungsmaterialien nach der bildmäßigen Belichtung mit aktinischem Licht mit flüssigen polaren Medien auswaschbar, d.h. entwickelbar sind. In Frage kommende flüssige polare Medien sind z.B. Diethylether, Di-n-butylether, Ethylbutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton, Methylethyleketon, Methylbutyleketon, Acetonitril, Propionitril, Acetylacetone, Acetylessigsäureethylester, Pyridin, Pyrrol, Pyrazin, Chloroform, Wasser, Methanol, Ethanol, Propanol, n-Butanol, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Essigsäure oder Propionsäure sowie Gemische aus diesen, sofern sie miteinander mischbar sind. Sie können auch Zusatzstoffe, wie z.B. Ammoniak, Amine, Metallhydroxide, organische und anorganische Säuren,

organische und anorganische Salze sowie organische Verbindungen enthalten. B vorzugt sind eine 0,5 %ige Alkalihydroxidlösung in Wasser, Wasser mit 0,5 Gew.% an Alkalihydroxid und 0,01 G w.% an Paraffinsulfonatnatriumsalz mit 12 bis 18 Kohlenstoffen in der Kohlenwasserstoffkette sowie ein Gemisch aus Tetrachlorethylen und n-Butanol im Volumenverhältnis von 4:1.

- 5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen, durch Photopolymerisation vernetzbaren Gemische aus den genannten Komponenten weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern kann in geeigneter Weise durch Knet-, Misch- und Lösungstechniken erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Gemische können dann für die Herstellung von lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien in geeigneter Weise, beispielsweise durch Gießen aus einer Lösung, Heißpressen, Kalandrieren oder Extrudieren zu Flächengebilden unterschiedlichster Dicke geformt werden. Diese Flächengebilde werden entweder als solche oder im Verbund mit anderen schichtförmigen Materialien als lichtempfindliche Aufzeichnungsmaterialien verwendet werden. Im folgenden werden die Flächengebilde als "reliefbildende Schicht (RS)" bezeichnet. Aufzeichnungsmaterialien, die eine reliefbildende Schicht (RS) im Verbund mit anderen schichtförmigen Materialien aufweisen, werden im folgenden "Mehrschichtenelemente" genannt.

- 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 9999

Für die Belichtung, die in Form einer Flach- oder Rundbelichtung erfolgen kann, eignen sich die üblichen Lichtquellen von aktinischem Licht, wie beispielsweise UV-Fluoreszenz-Röhren, Quecksilber-hoch-, -mittel- oder -niederdruckstrahlr., superaktinisch Leuchtstoffröhren, Xenon-Impulslampen, Metalldihalog niederdosierte Lampen, Kohlebogenlampen etc. Die emittierte Wellenlänge soll im allgemeinen zwischen 230 und 5 450 nm, bevorzugt zwischen 300 und 420 nm liegen und auf die Eigenabsorption des mitverwendeten Photoinitiators abgestimmt sein.

Das Entwickeln des Reliefbildes kann durch Waschen, Bürsten etc. mit dem polaren Entwicklerlösungsmittel erfolgen. Wegen der großen Wasserbeständigkeit der belichteten reliefbildenden Schicht-(RS) besitzen die Aufzeichnungsmaterialien bzw. Mehrschichtenelemente den Vorteil, daß die Auswaschbedingungen bei der Entwicklung verschärft werden können, ohne daß dies zu einer Beeinträchtigung der Druckformen, Reliefformen oder Photoresistmuster führt. Im Gegenteil lassen sich hierdurch schärfere Reliefstrukturen erhalten. Nach dem Auswaschen werden die resultierenden Druckformen, Reliefformen oder Photoresistmuster in üblicher Weise, gegebenenfalls bei Temperaturen bis zu 120°C getrocknet. In manchen Fällen ist es zweckmäßig, die erhaltenen Druckformen, Reliefformen oder Photoresistmuster anschließend nochmals vollflächig mit aktinischem Licht nachzubelichten, um die Festigkeit der Reliefschicht 10 zu erhöhen.

Diese lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, welche unter Verwendung der erfindungsgemäßen Gemische hergestellt werden, ergeben nicht nur Druckformen, Reliefformen und Photoresistmuster mit einer außerordentlich hohen Wasserbeständigkeit, so daß sie auch in einem feucht-warmen Klima eine hohe 20 Lagerbeständigkeit und hohe Wiederverwendbarkeit besitzen, sondern auch Produkte mit besseren Zwischenstufen und besserer Schärfe als die herkömmlichen Systeme, ausgeprägter Reliefstruktur sowie hoher Elastizität und glatter Oberfläche.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert. Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Volumenteile verhalten sich 25 zu Teilen wie Liter zu Kilogramm.

Für die erfindungsgemäßen Beispiele wurde eine Reihe von Copolymerisaten nach der Lehre der DE-PS 23 41 462, US-PS 3 264 272 oder der deutschen Patentanmeldung P ... (O.Z. 38 087) hergestellt. Ihre Zusammensetzung zeigt Tabelle 1, wichtige, für die Anwendung relevante Eigenschaften zeigt Tabelle 2.

30 Die Shore-A-Härte wurde gemäß DIN 53 505 bestimmt. Der "melt flow index" MFI wurde bei 160°C mit einer Auflagekraft von 325 p oder bei 190°C mit einer Auflagekraft von 2,16 kp gemessen. Die Ozonstabilität der Aufzeichnungsmaterialien wurde bei 25°C bei einer Ozonkonzentration von 50 ppm an 10 cm langen Proben, die einer 10 %igen Längendehnung unterworfen waren, bestimmt; Kriterium war, ob innerhalb von 10 Stunden Risse auftraten. Die Gewichtsquellung in % wurde nach 24ständiger Lagerung in 35 Wasser bei 25°C ermittelt.

40

45

50

55

Tabelle 1: Zusammensetzung der Copolymerisate

5	Copolymerisat/ Monomere	Gehalt an einpolymerisierten Monomeren (%)				
		1	2	3	4	5
	Ethylen	53,8	43,9	57,1	51,6	52
	Acrylsäure	9,2	19,2	18,9	14,4	17
10	n-Butylacrylat	37	37	24	-	19
	ω-Methyl-poly- (ethylenoxid)-α-yl- acrylat	-	-	-	24	12
15	2-Ethylhexylacrylat	-	-	-	10	-

Tabelle 2: Eigenschaften der Copolymerisate

20	Copolymerisat/ Eigenschaft					
		1	2	3	4	5
25	MFI*	200 ²	15 ¹	48 ²	28 ¹	15 ¹
25	Shore A-Härte	21	14	40	35	22

30 * MFI = melt flow index:
 1 = 160°C/325 kp;
 2 = 190°C/2,16 kp;

35 Herstellung von durch Photopolymerisation vernetzbaren Gemischen und von lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien bzw. Mehrschichtenelementen

Beispiel 1

40 Ein Gemisch wurde aus den nachstehend genannten Komponenten hergestellt:

76,494 % Copolymerisat 2 gemäß Tabelle 1,

10 % Trimethylolpropantriacrylat,

10 % Tetraethylenglykoldiacrylat,

3 % Benzildimethylacetal,

45 0,5 % 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol und

0,006 % Sudantiefschwarz X 60 (C.I. 26150).

Die Komponenten wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und Methylethylketon im Volumenverhältnis von 1:1 gelöst, und die Endkonzentration der Lösung wurde mit dem Lösungsmittelgemisch auf 28 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, eingestellt. Die Lösung wurde auf eine 125 µm

50 dicke Polyethylenterephthalat-Folie gegossen, so daß eine Trockenschichtdicke von 1000 µm resultierte. Nach dem Aufkaschieren einer 9 µm dicken Polyesterfolie wurde dieses Mehrschichtenelement 25 Minuten lang durch eine Negativvorlage belichtet. Anschließend wurde die 9 µm dicke Polyesterfolie entfernt und die belichtete Schicht 20 Minuten lang in 0,5 %iger wäßriger Natronlauge mit einem Bürstenwascher entwickelt.

Nach der Trocknung wurde ein Reliefbild mit einer Relieftiefe von 700 µm erhalten, das den transparenten 55 Bereichen des Negativs entsprach. Die Gewichtsquellung nach 24stündiger Lagerung in Wasser bei 20°C betrug nur 0,6 %. Die weichlastische Platte hatte ein klebefreie Oberfläche und zeichnete sich durch eine

gute Bildauflösung aus. Selbst nach einer längeren Lagerungszeit waren keine Ozonrisse auf der Oberfläche festzustellen. Die weichelastische Platte, ließ sich ohne weiteres mehrmals aufklappen in Druckzylinder aufspannen und lieferte auch nach mehrmaligem Gebrauch sehr gute Druckergebnisse.

5

Beispiel 2

- Ein Gemisch und ein Mehrschichtenelement wurde wie in Beispiel 1 aus
 86,5 % Copolymerisat 3 gemäß Tabelle 1,
 10 6,3 % 1,6-Hexandioldiacrylat,
 3,7 % 1,6-Hexandioldimethacrylat,
 3 % Benzildimethylacetal und
 0,5 % 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol
 hergestellt. Das Mehrschichtenelement wurde 20 Minuten lang durch eine Negativvorlage belichtet und 30 Minuten lang bei 40°C in 0,5 %iger wässriger Kalilauge mit einem Bürstenwascher entwickelt. Nach der Trocknung erhielt man Klischees mit einer Shore A-Härte von 63 und einer Relieftiefe von 700 µm, die ausgezeichnete anwendungstechnische Eigenschaften aufwiesen.

20 Beispiel 3

- Ein Gemisch wurde aus:
 85 % Copolymerisat 4 gemäß Tabelle 1,
 10 % Trimethylolpropantriacylat,
 25 3 % Benzildimethylacetal und
 2 % 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol
 durch 20 minütiges Kneten bei 120°C in einem Plastographen hergestellt. Hierbei wurde zunächst das Bindemittel plastifiziert und anschließend eine Mischung aus Monomer, Initiator und Inhibitor zugesetzt. Man erhielt eine transparente, klebrige Masse, die zwischen einer Stahlunterlage und einer Polyesterfolie in einer 30 Heißpresse bei 120°C zu einer Schichtdicke von 1250 µm verpreßt wurde. Nach dem Abkühlen wurde dieses Mehrschichtenelement 10 Minuten lang bildmäßig belichtet, die Polyesterfolie entfernt und mit einem Bürstenwascher in 0,5 %iger wässriger Natronlauge, welche 0,01 % an Paraffinsulfonatnatriumsalz enthielt, entwickelt. Nach dem Trocknen erhielt man eine Reliefschicht mit einer Relieftiefe von 800 µm und einer Härte von 61 Shore A.

35

Beispiel 4

- Ein Gemisch wurde durch Extrusion von
 40 82,994 % Copolymerisat 5 gemäß Tabelle 1, stabilisiert mit 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol,
 10 % ω -Methyl-poly(ethylenoxid)- α -yl-acrylat,
 5,0 % Trimethylolpropantriacylat,
 2,0 % Benzildimethylacetal und
 0,006 % Sudantiefschwarz X 60 (C.I. 26150)
 45 in einem Zweischneckenextruder hergestellt. Dabei wurde das Copolymerisat 5 über eine Förderschnecke gleichmäßig in den Extruder eingetragen und bei 140°C aufgeschmolzen. Die übrigen Komponenten wurden nacheinander in den Extruder eingepumpt und die Mischung aus einer Breitschlitzdüse ausgetragen. Mit einer Kalanderwalze wurde eine 3000 µm dicke reliefbildende Schicht zwischen einer 125 µm dicken Polyesterfolie und einem 3 µm dicken Substrat aus Polyvinylalkohol hergestellt. Dieses Mehrschichtenelement wurde während 3 Minuten durch die Polyesterfolie vorbelichtet und anschließend während 20 Minuten durch eine auf das Polyvinylalkohol-Substrat aufgelegte Negativvorlage hindurch belichtet. Nach Entfernen der Negativvorlage wurde das Aufzeichnungsmaterial geteilt und a) mit 0,5 %iger wässriger Natronlauge bei 50°C in einem Bürstenwascher und b) mit Tetrachlorethylen-n-Butanol (Volumenverhältnis 4:1) in einem Sprühwascher entwickelt. Nach beiden Entwicklungsprozessen erhielt man Klischees mit einer

55

Relieftiefe von 1000 µm und einer Shore A-Härte von 48 bis 50. Ihre Gewichtsquellung in Wasser war kleiner als 5 %. Beide Klischees waren ozonbeständig und konnten mehrfach auf kleine Druckzylinder aufgespannt werden, ohne dabei zu zerbrechen.

5

Beispiel 5

- Ein Gemisch wurde gemäß Beispiel 1 aus
 88 % Copolymerisat 1 gemäß Tabelle 1,
 10 6,7 % 1,6-Hexandioldiacrylat,
 3,3 % 1,6-Hexandioldimethacrylat und
 2 % Benzildimethylacetat
 hergestellt.
 Die Lösung wurde auf ein 300 µm, dickes Stahlblech gegossen, so daß eine Trockenschichtdicke von
 15 1600 µm resultierte. Nach dem Aufkaschieren einer 9 µm dicken Polyesterfolie wurde dieses Mehrschichtenelement 15 Minuten lang durch eine Negativvorlage hindurch belichtet. Anschließend wurde die Folie entfernt und 6 Minuten lang mit einer Mischung aus Tetrachlorethen-n-Butanol (Volumenverhältnis 4:1) entwickelt. Nach der Trocknung erhielt man ein Klischee mit guter Bildauflösung, einer Relieftiefe von 600 µm und einer Härte von 44 Shore A.

20

Ansprüche

1. Durch Photopolymerisation vernetzbare Gemische auf der Grundlage von Bindemitteln, hiermit verträglichen photopolymerisierbaren Monomeren und Photoinitiatoren, enthaltend als Bindemittel Copolymerisate, hergestellt aus
 - a.) 30 bis 70 Gew.% Ethylen,
 - a.) 5 bis 40 Gew.% (Meth)Acrylsäure und
 - a.) 5 bis 50 Gew.% mindestens eines Vinylesters, Vinylethers, (Meth)Acrylsäureesters und/oder (Meth)Acrylsäureamids.
2. Gemische gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bindemittel Copolymerisate, hergestellt aus
 - a.) 40 bis 60 Gew.% Ethylen,
 - a.) 8 bis 30 Gew.% (Meth)Acrylsäure und
 - a.) 20 bis 40 Gew.% mindestens eines Vinylesters, Vinylethers, (Meth)Acrylsäureesters und/oder (Meth)Acrylsäureamids,
3. Gemische gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisate als Baustein a, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und/oder ω -Methyl-poly(ethylenoxid)- α -yl-acrylat einpolymerisiert enthalten.
4. Gemische gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisate als Salze von Kationen von Metallen, mehrfach funktionellen Aminen und/oder von Hydrazin vorliegen.
5. Verwendung der Gemische gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 3 für die Herstellung von photovernetzbaren Druckplatten, Reliefplatten und Photoresists.
6. Verwendung der Gemische gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 3 für die Herstellung von photovernetzten Druckformen, Reliefformen und Photoresists.
7. Photovernetzbare Druckplatten, Reliefplatten und Photoresists, hergestellt unter Verwendung von Gemischen gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 3.
8. Photovernetzte Druckformen, Reliefformen und Photoresists, hergestellt unter Verwendung von Gemischen gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 3.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : AT

1. Verfahren zur Herstellung photovernetzter Druckformen, Reliefformen und Photoresists durch bildmäßiges Belichten und Auswaschen der unbelichteten Schichtanteile von photovernetzbaren Druckplatten, Reliefplatten und Photoresists mit r liebfildenden Schichten (RS) aus durch Photopolymerisation

0 223 114

vernetzbaren Gemischen auf der Grundlage von Bindemitteln, hiermit verträglichen photopolymerisierbaren Monomeren und Photoinitiatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei durch Polymerisation vernetzbare Gemische verwendet, welche als Bindemittel Copolymerisate enthalten, die man aus

a.) 30 bis 70 Gew.% Ethylen,

5 a.) 5 bis 40 Gew.% (Meth)Acrylsäure und
a.) 5 bis 50 Gew.% mindestens eines Vinylesters, Vinyl ethers, (Meth)Acrylsäureesters und/oder (Meth)Acrylsäureamids

hergestellt hat.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Copolymerisate aus

a.) 40 bis 60 Gew.% Ethylen,

a.) 8 bis 30 Gew.% (Meth)Acrylsäure und

10 a.) 20 bis 40 Gew.% mindestens eines Vinylesters, Vinyl ethers, (Meth)Acrylsäureesters und/oder (Meth)Acrylsäureamids

hergestellt hat.

15 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisate als Baustein a, n-Butylacrylat, 2-Ethylacrylat und/oder α -Methyl-poly(ethylenoxid)- α -yl-acrylat einpolymerisiert enthalten.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisate als Salze von Kationen von Metallen, mehrfach funktionellen Aminen und/oder von Hydrazin vorliegen.

20

25

30

35

40

45

50

55